

**(54) MANUFACTURE OF CARBON PLATE**

(11) 4-294053 (A) (43) 19.10.1992 (1?) JP  
 (21) Appl. No. 3-83246 (22) 22.3.1991  
 (71) OSAKA GAS CO LTD (72) HIROYUKI TAJIRI  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> H01M2/16

**PURPOSE:** To increase the gas transmissibility, electroconductivity, and mechanical strength of a carbon plate to be used as the electrode of a fuel cell.

**CONSTITUTION:** A non-woven cloth of carbon fiber and a non-woven cloth of a fiber capable of turning into carbon fiber such as novolak type phenol resin fiber are impregnated with a bonding agent capable of carbonization or graphitization such as phenol resin, and thus a prepreg. is fabricated. It is also accepted to heighten the porosity of resultant carbon plate, that a non-woven cloth of carbon fiber is impregnated with a bonding agent containing an organic granular substance. A plurality of such prepregs. are laminated, subjected to pressurization and heating to undergo shaping into plate form, and put in a carbonizing or graphitizing process. Thus a carbon plate is accomplished.



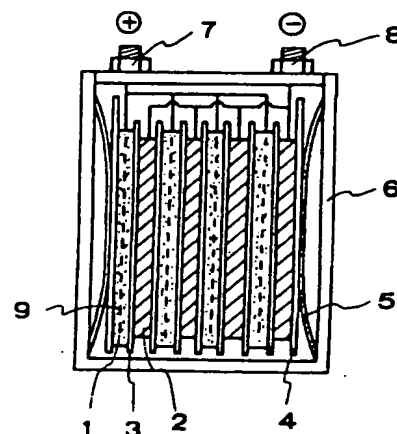
no epoxy

**(54) BATTERY**

(11) 4-294054 (A) (43) 19.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-86163 (22) 25.3.1991  
 (71) YUASA BATTERY CO LTD (72) KAZUO MURATA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> H01M2/16

**PURPOSE:** To improve the charging/discharging cyclic lifetime by preventing internal shortcircuit due to generation of dendrite in a battery which uses class 1 electrode to its negative electrode.

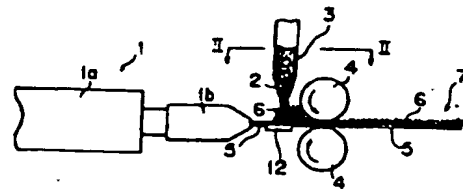
**CONSTITUTION:** In a battery using Class 1 electrode to the negative electrode 2, three or more porous separators 3 having a thickness below 100 $\mu$ m and a mean pore dia. of 1 $\mu$ m or less are installed between a pos. electrode 1 and neg. electrode 2. One of these separators 3 consists of a material having a coefficient of thermal expansion which differs from that of the other separator material.

**(54) MANUFACTURE OF STORAGE BATTERY SEPARATOR COVERED WITH INORGANIC MATERIAL**

(11) 4-294055 (A) (43) 19.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-132325 (22) 22.3.1991  
 (71) NIHON MUKI K.K. (72) AKIO TANAKA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> H01M2/16, H01M2/18

**PURPOSE:** To easily and cheaply manufacture a separator with glass mat for a storage battery, which ensures decrease in the electric resistance and enhancement of the battery characteristics.

**CONSTITUTION:** An inorganic material 6 is attached to the surface of a half-molten plastic molded sheet 5, which is extruded from an extrusion molding machine 1. This is pressurized, and the inorganic material 6 is embedded in the half-molten sheet to achieve consolidated structure, which is followed by cooling process so as to solidify the sheet.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-294053

(43) 公開日 平成4年(1992)10月19日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 2/16

L 7803-4K

M 7803-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平3-83246

(22) 出願日

平成3年(1991)3月22日

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 田尻 博幸

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪  
瓦斯株式会社内

(74) 代理人 弁理士 畠田 充生

(54) 【発明の名称】 炭素板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池の電極用炭素板において、ガス透過性、電気伝導性および機械的強度を高める。

【構成】 フェノール樹脂などの炭化又は黒鉛化可能な結合剤を、ノボラック型フェノール樹脂繊維などの炭素繊維化可能な繊維の不織布と、炭素繊維の不織布に含浸し、プリプレグを作製する。炭素板の気孔率を高めるため、炭素繊維の不織布に有機粒状物質を含む結合剤を含浸してもよい。各プリプレグを積層し、板状に加圧加熱して成形し、炭化又は黒鉛化処理することにより、炭素板を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化又は黒鉛化可能な結合剤を含浸した炭素繊維化可能な繊維の織布又は不織布と、炭化又は黒鉛化可能な結合剤を含浸した炭素繊維の織布又は不織布とを積層し、板状に加圧成形し、炭化又は黒鉛化処理する炭素板の製造方法。

【請求項2】 有機粒状物質を含む結合剤を、少なくとも炭素繊維の織布又は不織布に含浸する請求項1記載の炭素板の製造方法。

【請求項3】 結合剤がフェノール樹脂であり、炭素繊維化可能な繊維がノボラック型フェノール樹脂繊維である請求項1記載の炭素板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リン酸型燃料電池の電極用炭素板などとして好適な炭素板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、他の発電装置と異なり、 $SO_x$ 、 $NO_x$  及び粉塵などの公害物質の発生が極めて少なく、騒音発生源も少ないなどの特徴を有している。このような燃料電池のうちリン酸型燃料電池は、図1に示されるように、電解液3の両側にポーラスな陰極2aと陽極2bを設けて単位セル1を構成し、各単位セル1をセバレータ4a、4bを介して積層した構造を有する。前記陰極2aおよび陽極2bには、電気エネルギーへの変換効率を高めるため、ポーラスでガス透過性が高いことが要求される。さらに、電気伝導性、熱伝導性、機械的強度および作動温度における耐リン酸液性などが要求される。

【0003】 従来、この種の炭素板の製造方法として、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂と、炭素繊維と、熱可塑性樹脂などを乾式混合し、混合物を熱ロールや熱プレスによりシート状に成形し、必要に応じて炭化処理する方法が採用されている。この方法で得られる炭素板は、ガス透過性、電気伝導性に優れているものの、機械的強度が小さいため、燃料電池を製造する際、破損し易く作業性を低下させる。

【0004】 また、熱硬化性樹脂の溶液と、炭素繊維と熱可塑性樹脂などを混合し、脱溶剤した後、熱ロールや熱プレスによりシート状に成形し、必要に応じて炭化処理する方法も知られている。この方法では、溶剤中に熱可塑性樹脂を添加しているため、熱可塑性樹脂が溶剤により溶解または浸蝕され、焼成後に均質な気孔が形成されない。

【0005】 炭素繊維の不織布に結合剤を含浸させて積層し、低圧で加熱成形し、その後、焼成する方法も知られている。この方法では、低圧で積層板を成形するため、焼成により、気孔率50～80%の炭素板が得られるものの、曲げ強度が0.4Kgf/mm<sup>2</sup>程度と小さ

2

く、燃料電池を組立の際に、炭素板が破損し易く作業性を低下させる。一方、高圧で積層板を成形すると、気孔率及びガス透過性が大幅に低下する。

【0006】 さらに、これらの方法により得られた炭素材は、一般に厚みが0.5～2mm程度と薄いため、補強材として機能する炭素繊維とマトリックス樹脂との熱収縮率の差異により、焼成の際に亀裂が生じ易く、強度の大きな炭素材を工業的に安定して製造することが困難である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ガス透過性、電気伝導性、機械的強度に優れ、かつ亀裂などが生じない炭素板の製造方法を提供することにある。

【0008】 本発明の他の目的は、高圧で成形しても上記の如き優れた特性を有する炭素板の製造方法を提供することにある。

## 【0009】

【発明の構成】 前記目的を達成するため、本発明は、炭化又は黒鉛化可能な結合剤を含浸した炭素繊維化可能な繊維の織布又は不織布と、炭化又は黒鉛化可能な結合剤を含浸した炭素繊維の織布又は不織布とを積層し、板状に加圧成形し、炭化又は黒鉛化処理する炭素板の製造方法を提供する。

【0010】 なお、本明細書における用語の定義は次の通りである。

【0011】 炭化とは、炭素化可能な成分を、例えば、450～1500℃程度の温度で焼成処理することを言う。黒鉛化とは、例えば1500～3000℃程度の温度で焼成処理することを言い、黒鉛の結晶構造を有していないときでも黒鉛化の概念に含める。

【0012】 耐炭化処理とは、ピッチ系繊維以外の繊維を、例えば、酸素存在下、200～450℃程度の温度で加熱して表面に耐熱層を形成し、焼成時の熔融を防止する処理を言う。不炭化処理とは、例えば、ピッチ系繊維を、酸素存在下、200～450℃程度の温度で加熱して表面に耐熱層を形成し、焼成時の熔融を防止する処理を言う。

【0013】 以下に、本発明をより詳細に説明する。

【0014】 炭化又は黒鉛化可能な結合剤としては、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂；ポリアクリロニトリルなどの熱可塑性樹脂；石炭又は石油ピッチなどが例示される。これらの結合剤のうち、熱硬化性樹脂、特にフェノール樹脂が好ましい。なお、結合剤の残炭率は、通常約50～60重量%程度又はそれ以上であるのが好ましい。これらの結合剤は、少なくとも一種使用できる。

【0015】 炭素繊維化可能な繊維としては、炭素繊維の素材となりうる種々の繊維、例えば、ポリアクリロニ

トリル繊維、フェノール樹脂繊維、レーヨン、セルロース系繊維、ピッチ系繊維などが挙げられる。炭素繊維化可能な繊維は、耐炭化処理又は不炭化処理されていてもよい。

【0016】炭素繊維化可能な繊維は、結合剤との密着性、焼成後の機械的強度を高めるため、前記結合剤の種類に応じて選択できる。すなわち、マトリックスとして機能する前記結合剤と、炭素繊維化可能な繊維は、例えば、ピッチとピッチ系繊維などのように、同系統の材料であるのが好ましい。特に、結合剤としての熱硬化性フェノール樹脂と、炭素繊維化可能な繊維としてのノボラック型フェノール樹脂繊維との組合せが好ましい。このノボラック型フェノール樹脂繊維は、フェノールおよびホルムアルデヒドを酸触媒の存在下で反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂を、常法により溶融紡糸した後、100～150℃程度の温度で熟処理したものであり、日本カインール社製のカインール繊維などとして市販されている。

【0017】ノボラック型フェノール樹脂繊維を使用すると、炭化又は黒鉛化後、フェノール樹脂繊維が繊維強化材として機能し、機械的強度を高めることができる。また、ノボラック型フェノール樹脂繊維と、マトリックスとして機能するフェノール樹脂との熱収縮率の差が小さいため、焼成の際に、歪による割れなどが発生せず、機械的強度に優れた炭素板を安定に製造できる。

【0018】炭素繊維としては、前記炭素繊維化可能な繊維を炭化又は黒鉛化した繊維が一種又は二種以上使用できる。

【0019】前記炭素繊維化可能な繊維と炭素繊維は、それぞれ、編成した織布として使用してもよいが、不織布として使用するのが好ましい。以下、織布および不織布を、単に不織布と総称する。

【0020】前記炭素繊維化可能な繊維の不織布および炭素繊維の不織布は、前記結合剤により含浸されている。結合剤の含浸率は、機械的強度、気孔の生成を損わない範囲で選択でき、例えば、20～80重量%、好ましくは30～70重量%程度である。

【0021】結合剤の含浸に際しては、溶液又は分散液が使用できる。溶液又は分散液の溶媒としては、例えば、アルコール類、炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類などの有機溶媒が使用できる。

【0022】結合剤の含浸に際して、有機粒状物質を併用するのが好ましい。有機粒状物質としては、炭化又は黒鉛化により、ガス化し、炭素板に細孔を生成するものであればよい。このような有機粒状物質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、酢酸ビニル系ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、またはこれらのコポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂；澱粉、ロジンなどの天然物などが例

示される。有機粒状物質の粒径は、所望する細孔径などに応じて適宜選択でき、例えば、0.1μm～1mm、好ましくは0.5μm～0.5mm程度である。

【0023】前記有機粒状物質の使用量は、炭素板の気孔率に応じて選択でき、例えば、0～50重量%、好ましくは10～30重量%程度である。

【0024】有機粒状物質は、通常、粒状を保持した状態で、前記結合剤と共に使用される。溶媒中で有機物質を粒状に保持させるには、溶媒として、前記結合剤に対して良溶媒であり、かつ有機粒状物質に対して貧溶媒を使用すればよい。このような溶媒は、結合剤及び有機粒状物質の種類に応じて選択でき、例えば、結合剤が前記フェノール樹脂、有機粒状物質がポリビニルアルコールの粉粒体である場合には、ヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、炭化水素類などやこれらの混合溶媒が使用できる。

【0025】なお、含浸液には、含浸性、機械的強度などを損わない範囲で、黒鉛粉などの炭素質粉粒体、炭素繊維のミルドファイバーなどを添加してもよい。

【0026】前記有機粒状物質は、結合剤と共に、炭素繊維化可能な繊維の不織布に含浸させてもよいが、炭素繊維の不織布に含浸するのが好ましい。すなわち、前記結合剤を含浸した炭素繊維の不織布は、結合剤を含浸した炭素繊維化可能な繊維の不織布よりも、焼成に伴うガス化の程度および気孔率が小さい。そこで、炭素繊維の不織布に有機粒状物質を含浸すると、焼成後の炭素繊維の不織布層の有機粒状物質をガス化させ、高い気孔率とすることができ、炭素繊維化可能な繊維の不織布層の気孔率に近似させることができる。従って、全体として、均質で気孔率の高い炭素板を得ることができる。

【0027】前記結合剤、必要に応じて有機粒状物質を含浸した不織布のプリプレグは、含浸液の溶媒を除去することにより得られる。

【0028】結合剤を含浸した炭素繊維化可能な繊維の不織布と、結合剤を含浸した炭素繊維の不織布とを積層し、板状に加圧成形する。各繊維の不織布の積層形態は特に制限されず、少なくとも1つの炭素繊維化可能な繊維の不織布と、少なくとも1つの炭素繊維の不織布とが積層されていればよい。例えば、炭素繊維化可能な繊維の不織布と、炭素繊維の不織布とを交互に積層してもよく、1以上の前記不織布を規則的又は不規則に積層してもよい。

【0029】前記炭素繊維化可能な繊維の不織布と、炭素繊維の不織布とを積層すると、焼成時に、炭素繊維化可能な繊維の面方向及び厚み方向の収縮が、炭素繊維の不織布層により規制されるので、炭素繊維化可能な繊維の不織布層の気孔の生成が妨げられず、その結果、気孔率の高い炭素板が得られる。

【0030】前記積層物を、金型成形に供し、板状に加圧成形する。金型成形に際しては、通常、加圧加熱によ

り成形される。この加圧加熱工程で、熱硬化性樹脂からなる結合剤を硬化させてもよい。加熱温度は、適当に選択できるが、通常、100～250℃程度である。

【0031】本発明においては、炭素繊維化可能な繊維の不織布および結合剤が、例えば、40～50重量%程度ガス化し、気孔が形成されるため、高圧で成形しても高い気孔率の炭素板が得られる。成形圧は、炭素材の密度に応じて選択でき、例えば、50～1000Kg f/cm<sup>2</sup>程度である。炭素板を燃料電池電極用炭素板として使用する場合には、焼成による収縮を考慮して、例えば、0.3～5mm程度に成形することができる。

【0032】そして、得られた板状成形品を炭化又は黒鉛化する焼成工程に供することにより、ガス透過性、電気伝導性、機械的強度が大きな炭素板が得られる。焼成工程では、導電性を高めるため、前記シートを800℃以上の温度に加熱するのが好ましい。また、黒鉛化する温度、例えば2000℃以上に加熱すると、導電性を更に高めることができる。焼成は、真空下または不活性ガス雰囲気中で行なわれる。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が使用できる。

【0033】得られた炭素材の厚みは、燃料電池の電極用炭素板として用いる場合、例えば0.1～3mm、好ましくは0.5～2mm程度である。

【0034】本発明の方法により得られた炭素板は、燃料電池の電極用炭素板として好適に使用される。また、本発明の方法により、例えば、厚み5mm以上の炭素板を作製すれば、この炭素板は、ガス透過性、電気伝導性、熱伝導性、機械的強度を兼ね備えた炭素-炭素コンポジットとして優れた特性を有するので、種々の用途に使用できる。

【0035】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、結合剤を含浸した炭素繊維化可能な繊維の不織布と、結合剤を含浸した炭素繊維の不織布とを積層することにより、焼成時の収縮を抑制し、均質な気孔を生成させることができるので、ガス透過性、電気伝導性、機械的強度に優れ、かつ亀裂などが無い炭素板を得ることができる。

【0036】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0037】実施例1

フェノール樹脂〔群栄化学工業（株）製、商品名レジトップPS-4101〕をアセトンに溶解し、50重量%の樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液を、それぞれ、ノボラック型フェノール樹脂繊維の不織布〔日本カインール社製、商品名KP32G〕、炭素繊維の不織布〔（株）ドナック、商品名ドナカーボS-251〕に含浸し、室温で乾燥し、樹脂含浸量60重量%のプリプレグを作製した。以下、ノボラック型フェノール樹脂繊維の含浸不織布をPF、炭素繊維の含浸不織布をCで示

す。

【0038】そして、C/PF/C/PF/C/PF/Cの層構成に積層し、平板金型に入れ、プレス温度140℃、成形圧100Kg f/cm<sup>2</sup>で成形し、厚み1.6mm×300mm×300mmの薄板を得た。なお、薄板は、フェノール樹脂60重量%、フェノール樹脂繊維22重量%、炭素繊維18重量%で構成されている。この薄板を、180℃の温度で10時間放置してフェノール樹脂を硬化させた後、黒鉛板に挟み、10℃/時の昇温速度で2000℃まで加熱し、黒鉛化処理した炭素薄板を得た。

【0039】比較例1

実施例1で調製した樹脂溶液を、実施例1で用いた炭素繊維の不織布に含浸し、樹脂含浸量60重量%プリプレグを作製した。得られた7枚のプリプレグを実施例1と同様にして積層し、加圧成形し、黒鉛化することにより、黒鉛化した炭素薄板を得た。なお、焼成前の薄板は、フェノール樹脂60重量%、炭素繊維40重量%で構成されている。

20 【0040】実施例2

フェノール樹脂〔群栄化学工業（株）製、商品名レジトップPL-2211〕をアセトンに溶解し、50重量%の樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液を、実施例1で用いたノボラック型フェノール樹脂繊維の不織布に含浸し、室温で乾燥し、樹脂含浸量40重量%のプリプレグを作製した。

30 【0041】また、上記樹脂溶液に、有機粒状物質であるポリビニルアルコールの粉粒体（クラレ（株）、S-217SS、平均粒径30μm）を添加し、この混合液を、実施例1で用いた炭素繊維の不織布に含浸し、樹脂含浸量40重量%、有機粒状物質の含浸量20重量%のプリプレグを作製した。

【0042】得られた各プリプレグを実施例1と同様の層構成に積層し、実施例1と同様にして、薄板を得ると共に、黒鉛化処理した炭素薄板を得た。なお、焼成前の薄板は、フェノール樹脂40重量%、有機粒状物質20重量%、フェノール樹脂繊維22重量%、炭素繊維18重量%で構成されている。

【0043】比較例2

40 実施例2で調製した、ポリビニルアルコールの粉粒体を含む混合液を、実施例1で用いた炭素繊維の不織布に含浸し、樹脂含浸量40重量%、有機粒状物質の含浸量20重量%のプリプレグを作製した。得られた7枚のプリプレグを実施例1と同様にして積層し、加圧成形し、黒鉛化することにより、黒鉛化した炭素薄板を得た。なお、焼成前の薄板は、フェノール樹脂40重量%、有機粒状物質20重量%、炭素繊維40重量%で構成されている。

50 【0044】各実施例および比較例で得られた炭素薄板の気孔率、ガス透過率、電気比抵抗、曲げ強度を測定す

ると共に、耐リン酸性を調べた。なお、耐リン酸性は、200℃のリン酸中に炭素薄板を1000時間浸漬した後、外観の変化を目視にて、下記の基準で評価した。結果を表に示す。

【0045】優：外観変化が認められない

\*

\*良：僅に外観が変化する

可：外観変化が大きい

不可：外観変化が著しく大きい

【0046】

【表1】

	気孔率 (%)	ガス透過率 ( $\text{ml}/\text{分} \cdot \text{cm}^2$ ・ $\text{N}^2 \cdot 1$ 気圧)	電気比抵抗 ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ )	曲げ強度 ( $\text{Kg f}/\text{mm}^2$ )	耐リン酸性 (外観変化)
実施例1	60	260	85	1.7	優
比較例1	33	75	550	1.0	可
実施例2	54	250	60	1.9	優
比較例2	43	92	480	0.8	可

表

表より、各実施例の炭素薄板は、比較例の炭素薄板よりも、気孔率が大きく、ガス透過率、電気比抵抗、曲げ強度に優れていた。また、各実施例で得られた炭素薄板は、耐リン酸性においても、外観の変化が認められなかった。さらに、各実施例で得られた炭素薄板には、いずれも割れなどが生じていなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】リン酸型燃料電池の構造を示す分解斜視図である。

【符号の説明】

1…セル

2a…陰極

2b…陽極

4a、4b…セパレータ

【図1】

